

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09D 5/02, 133/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/15593</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. April 1999 (01.04.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05512 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. August 1998 (29.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 41 555.5      20. September 1997 (20.09.97)      DE 197 44 561.6      9. Oktober 1997 (09.10.97)      DE 198 32 107.4      17. Juli 1998 (17.07.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, D-48282 Emsdetten (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D-48159 Münster (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Lange Kuhle 16, D-48163 Münster (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> POWDER VARNISH DISPERSION <b>(54) Bezeichnung:</b> PULVERKLARLACKDISPERSION <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a clear powder varnish dispersion containing a solid powdery component A and an aqueous component B. Component A is a clear powder varnish containing a) at least one epoxide-containing binder with 30 to 45 wt. %, preferably 30 to 35 wt. % glycidyl-containing monomers, and optional vinyl aromatic compounds, preferably styrene; b) tris(alkoxycarbonylamino)triazine and polycarboxylic acids, preferably straight-chain aliphatic dicarboxylic acids and/or carboxyfunctional polyesters as cross-linking agents; and c) optional catalysts, auxiliary agents and additives typical of clear powder varnishes such as degasifiers, leveling agents, UV absorbers, free-radical scavengers and antioxidants. Component B is an aqueous dispersion containing a) at least one non-ionic thickener and b) optional catalysts, auxiliary agents, antifoaming agents, wetting agents, dispersion auxiliary agents, preferably carboxyfunctional dispersion agents, antioxidants, UV absorbers, free-radical scavengers, biocides, low amounts of solvents, leveling agents, neutralizing agents, preferably amines and/or water retentive agents.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen Pulverklarlackdispersion enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei die Komponente A ein Pulverklarlack ist, enthaltend a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol; b) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und Polycarbonsäuren, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester als Vernetzungsmittel und c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und Komponente B, die eine wässrige Dispersion ist, enthaltend: a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispersiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

### Pulverklarlack-Dispersion

10 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Pulverklarlack und eine wäßrige Pulverklarlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet.

15 Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.

20 Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere zeigen Pulverklarlacke noch Schwächen hinsichtlich der Chemikalienbeständigkeit und der Vergilbung. Epoxy/Carboxy vernetzte Pulverklarlacke zeigen einen deutlich schlechtere Anätzbeständigkeit  
25 gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure.

Viele Entwicklungen haben inzwischen das Ziel, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen. Aus der US-Patentschrift 4268542 ist beispielsweise  
30 ein Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei dieser Klarlack-Slurry auf Basis von Acrylatharzen werden ionische Verdicker verwendet, welche zu  
35 einer relativ hohen Empfindlichkeit der applizierten Lackschicht gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen Schweißwasser, führen. Ferner weisen diese in einem der Beispiele einen Gehalt von 0,5 bis 30 % an glycidylhaltigen Monomeren auf. Zudem muß mit hohen Einbrenntemperaturen (über 160° C) gearbeitet werden.

40

5

Im folgenden wird der Begriff Pulverklarlack-Dispersion als Synonym für Pulver-Klarlack-Slurry verwendet.

10 Aus der DE-OS 196 13 547 ist eine wäßrige Pulverlack-Dispersion bekannt, die die genannten Anforderungen erfüllt. Die dort beschriebene Pulverklarlackdispersion zeigt jedoch nach der Applikation und Vernetzung ebenso wie die bisher bekannten festen Pulverklarlacke geringe Werte hinsichtlich der Anätzbeständigkeit gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure auf. Außerdem zeigt das System eine  
15 Neigung zur Vergilbung.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine wäßrige Pulverlackdispersion zur Verfügung zu stellen, enthaltend

20 eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei

Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

- 25 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und Polycarbonsäuren, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester als Vernetzungsmittel und
- 30 c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

und

35

Komponente B. eine wässrige Dispersion ist enthaltend

- a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

- 5        b)    ggf.    Katalysatoren,    Hilfsstoffe,    Entschäumungsmittel,  
         Dispersionshilfsmittel, Netzmittel,  
         vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien,  
         UV-Absorber,  
         Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide  
10        und/oder  
         Wasserrückhaltemittel.

Vorzugsweise liegt der Gehalt an glycidylhaltigen bei 25 bis 45%.  
Besonderders bevorzugt sind 30 bis 45 Gew.%, insbesondere 30 bis  
15    40%. Ganz besonders bevorzugt sind 30 bis 35%. Höchst bevorzugt sind  
26-35%, insbesondere 27 bis 33%.

Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- a) 60 - 80 Teile  
20        b) 15 - 30 Teile  
         c) 3 - 10 Teile

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack sind  
beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch  
25    Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten  
Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit  
mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das  
keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei  
mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder  
30    Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind  
z.B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-  
4,091,048 und US-A-3,781,379.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine  
35    Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und  
Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten,  
insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat,  
Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und

5 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide,  
10 wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten  
15 epoxidfunktionellen Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether.

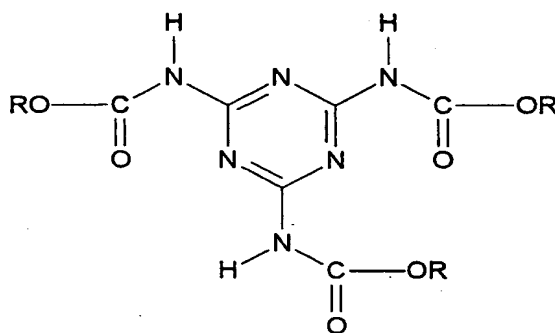
Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis  
20 20.000, vorzugsweise von 3.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der  
25 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)). Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut  
30 bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

Als Komponente (b) werden Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4 939 213, der US-PS 5 084 541 und der EP 0 624 577 eingesetzt. Solche Verbindungen sind auch aus der DE 2509561 sowie  
35 Patent Abstracts of Japan, Publ.-Nr. 09194769 A bekannt. Allerdings werden die Tris(Alkoxycarbonylamino)Trizine dort nur für kationische Elektrottauchlacke eingesetzt.

5

Erfindungsgemäß handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



10

- 15 wobei R=Methyl, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der reinen Methylestern den Vorzug der besseren  
20 Löslichkeit, in Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

Die Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen  
25 Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht. Ebenso sind Aminoplastharze z.B.

5 Melamine, einsetzbar. Die Tris(Alkoxycarbonylamino) Triazine können in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% vorliegen.

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

10

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die

15 Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im

20 Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren  
25 sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

30 Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül  
35 enthält, herstellbar sind.



5 Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch  
10 Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt  
15 werden 10 bis 25 Gew.-%.

Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren,  
20 quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

25 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-  
butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-  
30 Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-  
35 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

- 5     Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.
- 10    Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf.
- 15    durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Die beschriebene Komponente A wird erfindungsgemäß in der wäßrigen Komponente B dispergiert.

- 20    Vorzugsweise liegt der Gehalt an glycidylhaltigen Monomeren bei 25 bis 40%. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 26 bis 35%. Höchst bevorzugt sind Gehalte von 27,5 bis 32,5%

- 25    Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse:

Komponente A

- 30    a) 60-80 Teile  
      b) 15-30 Teile  
      c) 3-10 Teile

Komponente B

- 35    20-50 Teile Komponente a  
      80-50 Teile Komponente b  
      1000-5000 Teile Destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise

- 5 25-100 Teile Komponente A  
100 Teile Komponente B

Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

- 10 Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende  
Wasserlöslichkeit sicherstellt und

- 15 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung  
im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste,  
wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste,  
wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

- 20 Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether  
oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben  
Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die  
Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus  
25 Polyethylenoxid.

- Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder  
Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders  
bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur  
Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine  
30 untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den  
hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise  
monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten  
langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

- Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch  
35 Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige  
Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird  
die Naßvermahlung.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion auf der Basis der beschriebenen Komponente A, die erfindungsgemäß in einer Komponente B dispergiert wird.
- 10 D. H., nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.
- Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise unter  
15 20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei 2 bis 10  $\mu\text{m}$ . Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 15 und 50 %.
- Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines  
20 Entschäumergemisches, eines Ammonium- und/oder Alkalisalzes, eines carboxylfunktionellen oder nichtionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden Entschäumer, Dispergierhilfs-,  
Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann  
25 werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.
- 30 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.
- Die Pulverklarlackdispersion läßt sich als Überzug von Basislacken,  
35 vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden. Besonders geeignet ist die Klarlackdispersion für Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesters, Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes.

5 Die Pulverklarlackdispersion läßt sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Ebenso kommen elektrostatisch unterstützte Hochrotation oder pneumatische Applikation in Betracht.

10

Die auf die Basislacksschicht aufgetragenen Pulverklarlackdispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 15 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C. Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.

20 Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130°C durchgeführt werden. Durchführbar ist das Einbrennen bei 130 bis 180°C, vorzugsweise 135 bis 155°C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 30 bis 25 50, vorzugsweise 35 bis 45 µm erreicht werden. Klarlacke mit vergleichbarer Qualität konnten bisher nach dem Stand der Technik unter Einsatz von Pulverklarlacken nur durch Auftrag von Schichtdicken von 65 bis 80 µm erreicht werden. Es ist insbesondere überraschend, daß mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzer die Anätzbeständigkeit 30 gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure verbessert und die Vergilbungsneigung signifikant reduziert wird.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

35

#### 1. Herstellung des Acrylatharzes

5            21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der  
Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte  
Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-  
Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und  
Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-  
10 Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile  
Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C  
erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

15           2. Vergleichsbeispiel: Pulverlack für spätere Verwendung in der  
Pulverdispersion

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandisäure, 2 Teile Tinuvin  
1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS) und 0,4 Teile  
Additol XL 490 (Verlaufsmittel) werden innig auf einem Henschel-  
Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder ex-  
20 trudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein  
125 µm Sieb abgesiebt.

25           3. Beispiel: Pulverlack für spätere Verwendung in der  
Pulverdispersion

73,5 Teile Acrylharz, 17,8 Teile Dodecandisäure, 5,0 Teile  
Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazin, 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-  
Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS) und 0,4 Teile Additol XL  
490 (Verlaufsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer  
vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer  
Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb  
30 abgesiebt.

35           4. Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777  
(Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K. (Dispergierhilfsmittel),  
0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm  
& Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis)

5 dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des  
Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal  
0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol  
TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in  
kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Das  
10 Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die  
abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt  
4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und  
abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt .

15 5. Applikation der Dispersion

Die Dispersion wird auf mit handelsüblichen Elektrotauchlack  
(kathodisch) beschichteten Stahltafeln mit einer Becherpistole  
appliziert. Das Blech wird 5 min. bei Raumtemperatur und 5 Min.  
20 bei 60 ° C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von  
140 °C das Blech 30 min. eingebrannt.

6. Prüfung der Vergilbung der Pulverdispersion

25 Von denen nach 4.0 präparierten Proben wird der Gelbwert nach  
DIN6127 bestimmt.  
Vergleich GW + 2,84  
Beispiel GW - 1,31.

## 5 Patentansprüche

1. Pulverklarlackdispersion enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei die Komponente A ein Pulverlack ist, enthaltend
- 10 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- 15 b) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und Polycarbonsäuren, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester als Vernetzungsmittel und
- 20 c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und die Komponente B, eine wässrige Dispersion, enthaltend
- a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und
- 25 b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel,
- 30 vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel.
2. Pulverklarlackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt glycidylhaltigen Monomeren an vorzugweise 25 bis 45 Gew.% beträgt.
- 35 3. Pulverlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnete, daß der Gehalt an glycidylhaltigen Monomeren bei 30 bis 45 Gew.% liegt.



- 5
4. Pulverlack nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an glycidylhaltigen  
Monomeren bei 30 bis 35 Gew.% liegt.
- 10 5. Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ,  
dadurch gekennzeichnet, daß er 0,5-15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis  
10 Gew.-% Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin enthält.
- 15 6. Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an vinylaromatischen  
Verbindungen höchstens 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew.% beträgt,  
bezogen auf Komponente a).
- 20 7. Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüch 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die epoxidfunktionellen Bindemittel  
epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind, wobei die eingesetzten  
epoxidfunktionellen Monomere vorzugsweise Glycidylacrylat,  
Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether sind.
- 25 8. Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß er als wäßrige Dispersion vorliegt,  
deren pH-Wert zwischen 4,0 – 7,0, vorzugsweise 5,5 und 6,5 liegt.
- 30 9. Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße höchstens 20 µm,  
vorzugsweise 2 bis 10 µm ist.
- 35 10. Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B als nicht-ionischen  
Verdicker a) mindestens einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker  
enthält der als Strukturmerkmale:  
aa) ein hydrophiles Gerüst und

- 5        ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung  
         im wässrigen Medium fähig sind,  
         enthält.
- 10      11. Pulverklarlack nach Anspruch 10,  
         dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker  
         a) in der Dispersion als hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten  
         enthält.
- 15      12. Pulverklarlack nach Anspruch 11,  
         dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker  
         a) in der Dispersion als hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten mit  
         Polyetherbausteinen enthält
- 20      13. Verfahren zur Herstellung einer Pulverlackdispersion,  
         dadurch gekennzeichnet, daß
- I. aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer  
         wäßrigen Komponente B eine Dispersion hergestellt wird, wobei
- 25        die Komponente A ein Pulverklarlack ist, enthaltend
- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von  
         30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an  
         glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an
- 30        vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und Polycarbonsäuren,  
         vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder  
         carboxyfunktionelle Polyester als Vernetzungsmittel und
- c) ggfs Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive,  
35        wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,  
         Antioxidantien  
         und

5 die Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend

a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

10 b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Verlaufhilfsmittel, Neutralisationsmittel, vorzugsweise Amine, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel,

15 II. die aus den Komponenten A und B hergestellte Dispersion ggf. vermahlen wird,

20 III. der pH-Wert der Dispersion auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverklarlackdispersion aus den Komponenten A und B durch Naßvermahlung hergestellt wird.

25

15. Verwendung der Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von lackierten und nicht lackierten Automobilkarosserien aus Metallblech und/oder Kunststoff mittels elektrostatisch unterstützter Hochrotation oder pneumatischer Applikation.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 98/05512

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C09D5/02 C09D133/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 32452 A (BASF LACKE & FARBEN ;SACHARSKI LAWRENCE (US); WOLTERING JOACHIM (D) 17 October 1996 cited in the application see claim 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9632452 A	17-10-1996	AU 5399296 A	30-10-1996
		BR 9604948 A	09-06-1998
		CA 2216111 A	17-10-1996
		CN 1181101 A	06-05-1998
		DE 19613547 A	07-11-1996
		EP 0820490 A	28-01-1998
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05512

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C09D5/02 C09D133/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 32452 A (BASF LACKE & FARBEN ;SACHARSKI LAWRENCE (US); WOLTERING JOACHIM (D) 17. Oktober 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 98/05512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9632452 A	17-10-1996	AU 5399296 A	30-10-1996
		BR 9604948 A	09-06-1998
		CA 2216111 A	17-10-1996
		CN 1181101 A	06-05-1998
		DE 19613547 A	07-11-1996
		EP 0820490 A	28-01-1998
<hr/>			